

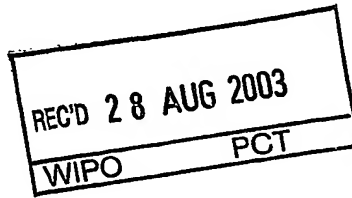


PC/EP U 3 / 06173
Rec'd PGT/PTO 14 DEC 2004

ÖSTERREICHISCHES PATENTAMT

A-1200 Wien, Dresdner Straße 87

Kanzleigebühr € 50,00
Gebührenfrei
gem. § 14, TP 1. Abs. 3
Geb. Ges. 1957 idgF.



EPO-BERLIN
08-07-2003

Aktenzeichen **A 902/2002**

Das Österreichische Patentamt bestätigt, dass

**die Firma Agrolinz Melamin GmbH
in A-4021 Linz, St.-Peter-Straße 25,
(Oberösterreich),**

am **14. Juni 2002** eine Patentanmeldung betreffend

"Aminoplast-Formmassen für Erzeugnisse verbesserter Flexibilität",
überreicht hat und dass die beigeheftete Beschreibung samt Zeichnungen
mit der ursprünglichen, zugleich mit dieser Patentanmeldung überreichten
Beschreibung samt Zeichnungen übereinstimmt.

Österreichisches Patentamt

Wien, am 24. Juni 2003

Der Präsident:

i. A.



HRNCIR
Fachoberinspektor

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



A 902/2002

A400930AT

Urtext

51 Int. Cl. :

AT PATENTSCHRIFT

11 Nr.

(73) Patentinhaber: Agrolinz Melamin GmbH
A-4021 Linz, AT

(54) Gegenstand : Aminoplast-Formmassen für Erzeugnisse verbesserter
Flexibilität

(61) Zusatz zu Patent Nr.

(66) Umwandlung aus GM

(62) Ausscheidung aus :

(22) (21) Angemeldet am:

(30) Priorität :

(42) Beginn der Patentdauer :

Längste mögliche Dauer :

(45) Ausgegeben am :

(72) Erfinder :

(60) Abhängigkeit :

(56) Entgegenhaltungen, die für die Beurteilung der Patentierbarkeit in Betracht
gezogen wurden:

Aminoplast-Formmassen für Erzeugnisse verbesserter Flexibilität

Die Erfindung betrifft Aminoplast-Formmassen für Erzeugnisse verbesserter Flexibilität sowie ein Verfahren zu deren Herstellung.

Aminoplaste wie Melamin-Formaldehyd-Harze oder Melamin-Harnstoff-Formaldehyd-Harze [Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry (1987), Vol. A2, 130-131] sind bekannt. Von Nachteil bei der Herstellung von Erzeugnissen aus Melaminharzen ist die schwierige Verarbeitbarkeit nach üblichen thermoplastischen Verarbeitungsverfahren wie Extrusion, Spritzguss oder Blasformen sowie deren geringe Flexibilität.

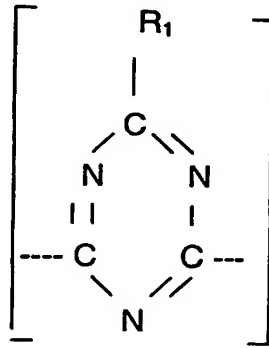
Niedermolekulare Melaminharz-Vorkondensate besitzen eine zu geringe Schmelzviskosität für diese Verarbeitungsverfahren und können lediglich als hochgefüllte Formmassen bei langen Zykluszeiten unter Härtung der Erzeugnisse verarbeitet werden (Wobcken, W., Kunststoff-Handbuch Bd. 10 "Duroplaste", Carl Hanser Verl. München 1988, S. 266-274). Fasern, Schäume oder Beschichtungen aus Melaminharzen können auf Grund der niedrigen Schmelzviskosität der Melaminharzvorkondensate nur ausgehend von Lösungen der Melaminharzvorkondensate unter Aushärtung während der Formgebung hergestellt werden.

Bekannte Verfahren zur Verbesserung der Flexibilität von Melaminharzerzeugnissen sind der Zusatz von Polyvinylalkohol bei der Herstellung von Melaminharzfasern durch Verspinnen aus Lösung (DE 23 64 091 B2) oder der Einsatz von Melaminharzen, die mit Alkylendiaminen, Alkoxyalkylaminen bzw. Dicyandiamid modifiziert sind, bei der Herstellung von Post-Forming-Laminaten (WO 96 30 422 A1). Bei der Herstellung der Erzeugnisse verbesserter Flexibilität werden jedoch Melaminharzlösungen eingesetzt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung sind Aminoplastformmassen, die sich nach thermo-plastischen Verarbeitungsverfahren zu Erzeugnissen verbesserter Flexibilität verarbeiten lassen.

Die erfindungsgemässe Aufgabe wurde durch Aminoplast-Formmassen, die aus Mischungen aus schmelzbaren 20- bis 1000-Kern-Polytriazinethern bestehen, gelöst,

wobei in den Polytriazinethern die Triazinsegmente



$R_1 = -NH_2, -NH-CHR_2-O-R_3, -NH-CHR_2-O-R_4-OH, -OH, \text{Phthalimido-}, \text{Succinimido-},$
 $-NH-CHR_2-O-R_4-O-CHR_2-NH-, -NH-CHR_2-NH-, -NH-CHR_2-O-CHR_2-NH-,$

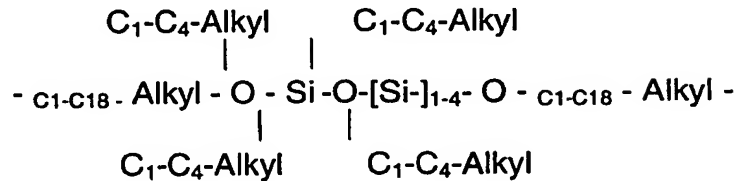
$R_2 = H, C_1-C_7 - \text{Alkyl};$

$R_3 = C_1-C_{18} - \text{Alkyl}, H;$

$R_4 = C_2-C_{18}-\text{Alkyl}, -CH(CH_3)-CH_2-O-C_2-C_{12}-\text{Alkyl}-O-CH_2-CH(CH_3)-,$
 $-CH(CH_3)-CH_2-O-C_2-C_{12}-\text{Aryl}-O-CH_2-CH(CH_3)-,$
 $-[CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2]_n-, -[CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH(CH_3)]_n-, -[O-CH_2-CH_2-$
 $CH_2-CH_2]_n-,$
 $-[(CH_2)_{2-8}-O-CO-C_6-C_{14}-\text{Aryl}-CO-O-(CH_2)_{2-8}]_n-,$
 $-[(CH_2)_{2-8}-O-CO-C_2-C_{12}-\text{Alkyl}-CO-O-(CH_2)_{2-8}]_n-,$

wobei $n = 1$ bis 200;

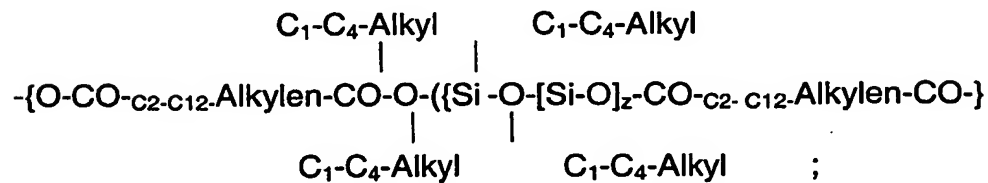
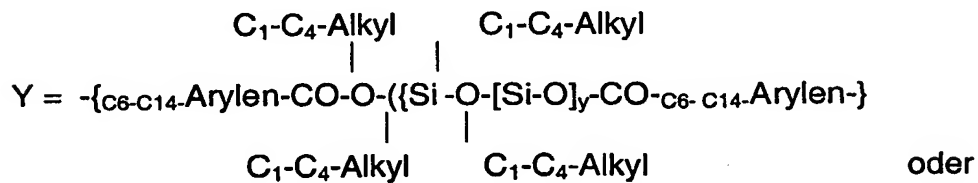
- Siloxangruppen enthaltende Sequenzen des Typs



- Siloxangruppen enthaltende Polyestersequenzen des Typs $-(\text{X})_r\text{-O-CO-(Y)}_s\text{-CO-O-(X)}_r\text{-}$,

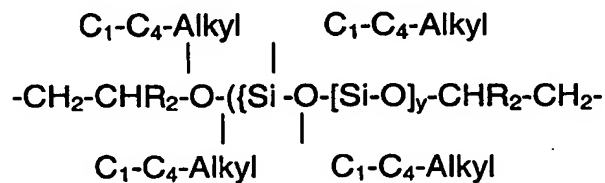
bei denen

$\text{X} = \{(\text{CH}_2)_{2-8}\text{-O-CO-C}_{6\text{-C}_{14}}\text{-Arylen-CO-O-(CH}_2)_{2-8}\}$ oder
 $\{(\text{CH}_2)_{2-8}\text{-O-CO-C}_{2\text{-C}_{12}}\text{-Alkylen-CO-O-(CH}_2)_{2-8}\};$



$r = 1$ bis 70; $s = 1$ bis 70 und $y = 3$ bis 50 bedeuten;

- Siloxangruppen enthaltende Polyethersequenzen des Typs



wobei $\text{R}_2 = \text{H}$; $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ und $y = 3$ bis 50 bedeuten;

- Sequenzen auf Basis von Alkylenoxidaddukten des Melamins vom Typ

2-Amino-4,6-di- C_2 - C_4 -alkylenamino-1,3,5-triazin - Sequenzen:

- Phenolethersequenzen auf Basis zweiwertiger Phenole und C_2 - C_8 -Diolen vom Typ

- C_2 - C_8 -Alkylen-O- C_6 - C_{18} -Arylen-O- C_2 - C_8 -Alkylen- Sequenzen;

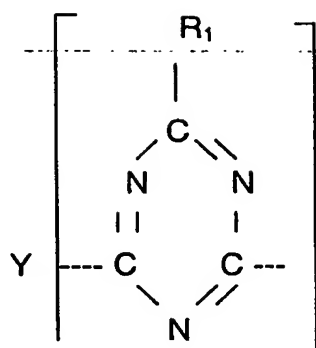
durch Brückenglieder -NH-CHR₂-O-R₄-O-CHR₂-NH- und -NH-CHR₂-NH- sowie gegebenenfalls -NH-CHR₂-O-CHR₂-NH- zu 20- bis 1000-Kern-Polytriazinethern mit linearer und/oder verzweigter Struktur verknüpft sind,

wobei in den Polytriazinethern das Molverhältnis der Substituenten R₃ : R₄ = 20 : 1 bis 1 : 20 beträgt,

der Anteil der Verknüpfungen der Triazinsegmente durch Brückenglieder -NH-CHR₃-O-R₄-O-CHR₃-NH- 5 bis 95 Mol% beträgt,

und wobei die Aminoplast-Formmassen bis zu 75 Masse% Füllstoffe, bis zu 50 Masse% weitere reaktive Polymere vom Typ Ethylen-Copolymere, Maleinsäure-anhydrid-Copolymere, modifizierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Poly(meth)acrylate, Polyamide, Polyester und/oder Polyurethane, bis zu 20 Masse% Diole vom Typ HO-R₄-OH sowie bis zu 2 Masse% Stabilisatoren, UV-Absorber und/oder Hilfsstoffe, enthalten können.

Die endständigen Triazinsegmente in den Polytriazinethern der erfindungsgemässen Aminoplast-Formmassen sind Triazinsegmente der Struktur



Y = -NH-CHR₂-O-R₃, -NH-CHR₂-O-R₄-OH

R₁ = -NH₂, -NH-CHR₂-O-R₃, -NH-CHR₂-O-R₄-OH, -OH, Phthalimido-, Succinimido-

, -NH-CHR₂-O-R₄-O-CHR₂-NH-, -NH-CHR₂-NH-, -NH-CHR₂-O-CHR₂-NH-,

R₂ = H, C₁-C₇ - Alkyl;

R₃ = C₁-C₁₈ - Alkyl, H;

R₄ = C₂-C₁₈-Alkyl, -CH(CH₃)-CH₂-O-C₂-C₁₂-Alkyl-O-CH₂-CH(CH₃)-,

-CH(CH₃)-CH₂-O-C₂-C₁₂-Arylen-O-CH₂-CH(CH₃)-,

-[CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂]_n -, -[CH₂-CH(CH₃)-O-CH₂-CH(CH₃)]_n -, -[O-CH₂-CH₂-

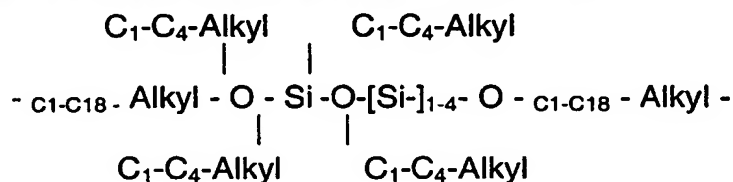
CH₂-CH₂]_n -,

-[(CH₂)₂₋₈-O-CO-C₆-C₁₄-Arylen-CO-O-(CH₂)₂₋₈]_n -,

-[(CH₂)₂₋₈-O-CO-C₂-C₁₂-Alkyl-CO-O-(CH₂)₂₋₈]_n -,

wobei n = 1 bis 200;

- Siloxangruppen enthaltende Sequenzen des Typs

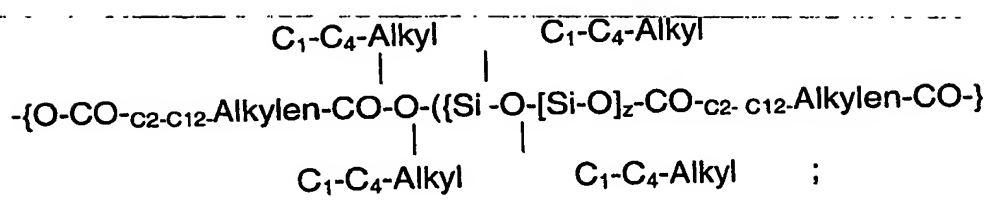


- Siloxangruppen enthaltende Polyestersequenzen des Typs -[(X)_r-O-CO-(Y)_s-CO-O-(X)_r]- ,

bei denen

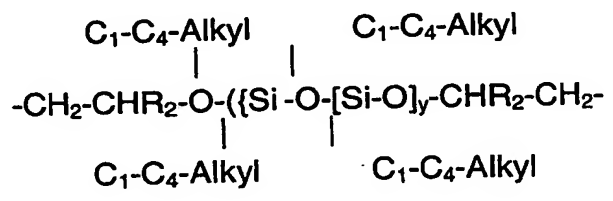
$X = \{((CH_2)_{2-8}-O-CO-C_6-C_{14}-Arylen-CO-O-(CH_2)_{2-8}-\}$ oder
 $-\{((CH_2)_{2-8}-O-CO-C_2-C_{12}-Alkylen-CO-O-(CH_2)_{2-8}-\};$

$Y = -\{C_6-C_{14}-Arylen-CO-O-\overset{\overset{C_1-C_4-Alkyl}{|}}{\underset{\underset{C_1-C_4-Alkyl}{|}}{Si}}-O-\overset{\overset{C_1-C_4-Alkyl}{|}}{\underset{\underset{C_1-C_4-Alkyl}{|}}{Si}}-O\}_y-CO-C_6-C_{14}-Arylen-\}$
 oder



r = 1 bis 70; s = 1 bis 70 und y = 3 bis 50 bedeuten;

- Siloxangruppen enthaltende Polyethersequenzen des Typs



wobei R₂ = H; C₁-C₄-Alkyl und y = 3 bis 50 bedeuten;

- Sequenzen auf Basis von Alkylenoxidaddukten des Melamins vom Typ
2-Amino-4,6-di-C₂-C₄-alkylenamino-1,3,5-triazin - Sequenzen:

- Phenolethersequenzen auf Basis zweiwertiger Phenole und C₂-C₈-Diolen
vom Typ



Die Aminoplast-Formmassen können in Form von zylindrischen, linsenförmigen, pastillenförmigen oder kugelförmigen Partikeln mit einem mittleren Durchmesser von 0,5 bis 8 mm vorliegen.

Bevorzugt werden als Polytriazinether in den Aminoplast-Formmassen 30- bis 300-Kern-Polytriazinether, die 30 bis 300 Triazinzyklen im Makromolekül enthalten.

In den Aminoplast-Formmassen werden als Polytriazinether in den Mischungen Polytriazinether mit R₂ = H bevorzugt.

Die Mischungen aus Polytriazinethern in den Aminoplast-Formmassen können Gemische aus Polytriazinethern mit gleichem oder unterschiedlichem Substituent $R_1 = -NH_2, -NH-CHR_2-O-R_3, -NH-CHR_2-O-R_4-OH, -OH, Phthalimido-, Succinimido-, -NH-CHR_2-O-R_4-O-CHR_2-NH-, -NH-CHR_2-NH-, -NH-CHR_2-O-CHR_2-NH-$ sein.

Beispiele für geeignete Füllstoffe, die in den Aminoplast-Formmassen bis zu 75 Masse% enthalten sein können, sind Al_2O_3 , $Al(OH)_3$, Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Glaskugeln, Kieselerde, Glimmer, Quarzmehl, Schiefermehl, Mikrohohlkugeln, Ruß, Talkum, Gesteinsmehl, Holzmehl, Cellulosepulver und/oder Schalen- und Kernmehle wie Erdnussschalenmehl oder Olivenkernmehl. Bevorzugt werden als Füllstoffe Schichtsilikate vom Typ Montmorillonit, Bentonit, Kaolinit, Muskovit, Hectorit, Fluorhectorit, Kanemit, Revdit, Grumantit, Ilerit, Saponit, Beidelit, Nontronit, Stevensit, Laponit, Taneolit, Vermiculit, Halloysit, Volkonskoit, Magadit, Rectorit, Kenyait, Sauconit, Borfluorphlogopite und/oder synthetische Smectite.

Beispiele für reaktive Polymere vom Typ Ethylen-Copolymere, die in den Aminoplast-Formmassen bis zu 50 Masse% enthalten sein können, sind teilverseifte Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, Ethylen-Butylacrylat-Acrylsäure-Copolymere, Ethylen-Hydroxy-ethylacrylat-Copolymere oder Ethylen-Butylacrylat-Glycidylmethacrylat-Copolymere.

Beispiele für reaktive Polymere vom Typ Maleinsäureanhydrid-Copolymere, die in den Aminoplast-Formmassen bis zu 50 Masse% enthalten sein können, sind C_2-C_{20} -Olefin - Maleinsäureanhydrid-Copolymere oder Copolymere aus Maleinsäureanhydrid und C_8-C_{20} -Vinylaromaten.

Beispiele für die C_2-C_{20} -Olefin - Komponenten, die in den Maleinsäureanhydrid-Copolymeren enthaltenen sein können, sind Ethylen, Propylen, Buten-1, Isobuten, Diisobuten, Hexen-1, Octen-1, Hepten-1, Penten-1, 3-Methylbuten-1, 4-

Methylpenten-1, Methylethyl-penten-1, Ethylpenten-1, Ethylhexen-1, Octadecen-1 und 5,6-Dimethylnorbornen.

Beispiele für die C₈-C₂₀-Vinylaromaten - Komponenten, die in den Maleinsäureanhydrid-Copolymeren enthaltenen sein können, sind Styren, α-Methylstyren, Dimethylstyren, Isopropenylstyren, p-Methylstyren und Vinylbiphenyl.

Die in den Aminoplast-Formmassen gegebenenfalls enthaltenen modifizierten Maleinsäureanhydrid-Copolymere sind bevorzugt partiell oder vollständig veresterte, amidierte bzw. imidierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere.

Besonders geeignet sind modifizierten Copolymere aus Maleinsäureanhydrid und C₂-C₂₀-Olefinen bzw. C₈-C₂₀-Vinylaromaten mit einem Molverhältnis von 1 : 1 bis 1 : 9 und Molmassen-Gewichtsmitteln von 5000 bis 500000, die mit Ammoniak, C₁-C₁₈-Monoalkylaminen, C₆-C₁₈-aromatischen Monoaminen, C₂-C₁₈-Monoaminoalkoholen, monoaminierten Poly(C₂-C₄-alkylen)oxiden einer Molmasse von 400 bis 3000, und/oder monoveretherten Poly(C₂-C₄-alkylen)oxiden einer Molmasse von 100 bis 10000 umgesetzt worden sind, wobei das Molverhältnis Anhydridgruppen Copolymer / Ammoniak, Aminogruppen C₁-C₁₈-Monoalkylamine, C₆-C₁₈-aromatische Monoamine, C₂-C₁₈-Monoaminoalkohole bzw. monoaminiertes Poly-(C₂-C₄-alkylen)oxid und/oder Hydroxygruppen Poly(C₂-C₄-alkylen)oxid 1 : 1 bis 20 : 1 beträgt.

Beispiele für reaktive Polymere vom Typ Poly(meth)acrylate, die in den Aminoplast-Formmassen aus bis zu 50 Masse% enthalten sein können, sind Copolymere auf Basis von funktionellen ungesättigten (Meth)acrylatmonomeren wie Acrylsäure, Hydroxyethylacrylat, Glycidylacrylat, Methacrylsäure, Hydroxybutylmethacrylat, oder Glycidylmethacrylat und nichtfunktionellen ungesättigten (Meth)acrylatmonomeren wie Ethylacrylat, Butylacrylat, Ethylhexylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat und/oder Butylmethacrylat

und/oder C₈-C₂₀-Vinylaromaten. Bevorzugt werden Copolymere auf Basis Methacrylsäure, Hydroxyethylacrylat, Methylmethacrylat und Styren.

Beispiele für reaktive Polymere vom Typ Polyamide, die in den Aminoplast-Formmassen bis zu 50 Masse% enthalten sein können, sind Polyamid-6, Polyamid-6,6, Polyamid-11, Polyamid-12, Polyaminoamide aus Polycarbonsäuren und Polyalkylenaminen sowie die entsprechenden methoxilierten Polyamide.

Beispiele für reaktive Polymere vom Typ Polyester, die in den Aminoplast-Formmassen bis zu 50 Masse% enthalten sein können, sind Polyester mit Molmassen von 2000 bis 15000 aus gesättigten Dicarbonsäuren wie Phthalsäure, Isophthalsäure, Adipinsäure und/oder Bernsteinsäure, ungesättigten Dicarbonsäuren wie Maleinsäure, Fumarsäure und/oder Itakonsäure und Diolen wie Ethylenglycol, Butandiol, Neopentylglycol und/oder Hexandiol. Bevorzugt werden verzweigte Polyester auf Basis von Neopentylglycol, Trimethylolpropan, Isophthalsäure und Azelainsäure.

Beispiele für reaktive Polymere vom Typ Polyurethane, die in den Aminoplast-Formmassen bis zu 50 Masse% enthalten sein können, sind unvernetzte Polyurethane auf Basis von Toluylendiisocyanat, Diphenylmethandiisocyanat, Butandiisocyanat und/ oder Hexandiisocyanat als Diisocyanatkomponenten und Butandiol, Hexandiol und/oder Polyalkylenglycolen als Diolkomponenten mit Molmassen von 2000 bis 30000.

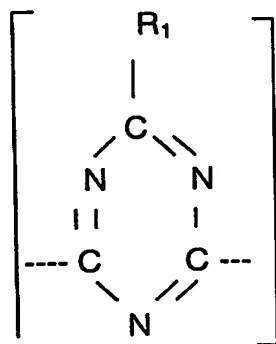
Beispiele für geeignete Stabilisatoren und UV-Absorber, die in den Aminoplast-Formmassen bis zu 2 Masse% enthalten sein können, sind Piperidinderivate, Benzophenonderivate, Benzotriazolderivate, Triazinderivate und/oder Benzofuranonderivate.

Beispiele für geeignete Hilfsstoffe, die in den Aminoplast-Formmassen bis zu 2 Masse% enthalten sein können, sind latente Härter wie Ammoniumsulfat und/oder

Ammoniumchlorid und/oder Verarbeitungshilfsmittel wie Calciumstearat, Magnesiumstearat und/oder Wachse.

Die Aminoplast-Formmassen werden erfindungsgemäss nach einem Verfahren hergestellt, bei dem Mischungen, die aus schmelzbaren 20- bis 1000-Kern-Polytriazinethern bestehen,

wobei in den Polytriazinethern die Triazinsegmente



$R_1 = -NH_2, -NH-CHR_2-O-R_3, -NH-CHR_2-O-R_4-OH, -OH, \text{Phthalimido-}, \text{Succinimido-},$
 $-NH-CHR_2-O-R_4-O-CHR_2-NH-, -NH-CHR_2-NH-, -NH-CHR_2-O-CHR_2-NH-,$

$R_2 = H, C_1-C_7 - \text{Alkyl};$

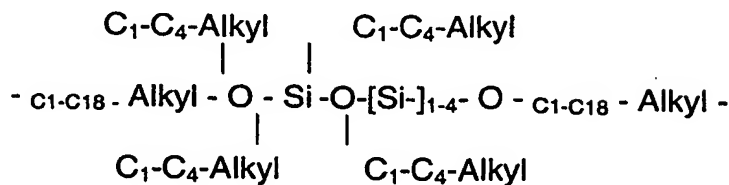
$R_3 = C_1-C_{18} - \text{Alkyl}, H;$

$R_4 = C_2-C_{18}-\text{Alkylen}, -CH(CH_3)-CH_2-O-C_2-C_{12}-\text{Alkylen}-O-CH_2-CH(CH_3)-,$
 $-CH(CH_3)-CH_2-O-C_2-C_{12}-\text{Arylen}-O-CH_2-CH(CH_3)-,$
 $-[CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2]_n-, -[CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH(CH_3)]_n-, -[O-CH_2-CH_2-$
 $CH_2-CH_2-]_n-,$
 $-[(CH_2)_{2-8}-O-CO-C_6-C_{14}-\text{Arylen}-CO-O-(CH_2)_{2-8}]_n-,$
 $-[(CH_2)_{2-8}-O-CO-C_2-C_{12}-\text{Alkylen}-CO-O-(CH_2)_{2-8}]_n-,$

wobei $n = 1$ bis

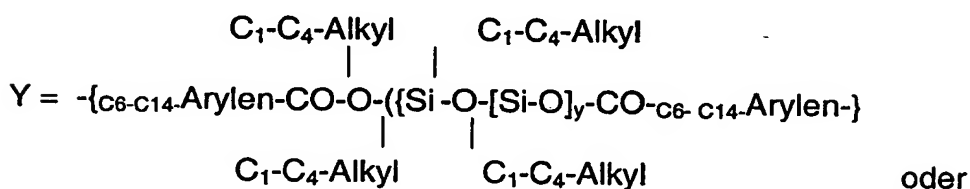
200;

- Siloxangruppen enthaltende Sequenzen des Typs

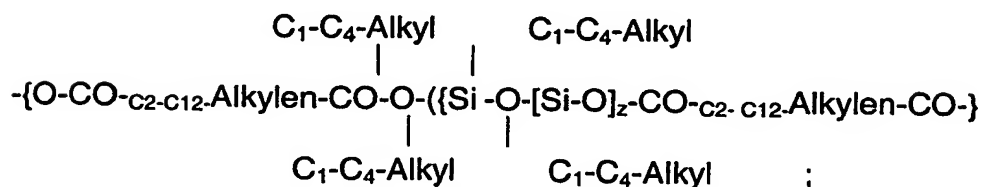


- Siloxangruppen enthaltende Polyestersequenzen des Typs $\text{-(X)}_r\text{-O-CO-(Y)}_s\text{-CO-O-(X)}_r\text{-}$,

bei denen



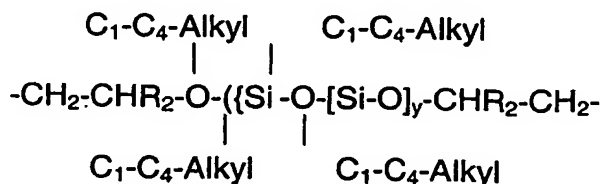
oder



;

$r = 1$ bis 70 ; $s = 1$ bis 70 und $y = 3$ bis 50 bedeuten;

- Siloxangruppen enthaltende Polyethersequenzen des Typs



wobei $R_2 = \text{H}$; $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ und $y = 3$ bis 50 bedeuten;

- Sequenzen auf Basis von Alkylenoxidaddukten des Melamins vom Typ
2-Amino-4,6-di- $\text{C}_2\text{-C}_4$ -alkylenamino-1,3,5-triazin - Sequenzen:

- Phenoethersequenzen auf Basis zweiwertiger Phenole und C₂-C₈-Diolen vom Typ

-C₂-C₈-Alkylen-O-C₆-C₁₈-Arylen-O-C₂-C₈-Alkylen- Sequenzen;

durch Brückenglieder -NH-CHR₂-O-R₄-O-CHR₂-NH- und -NH-CHR₂-NH- sowie gegebenenfalls -NH-CHR₂-O-CHR₂-NH- zu 20- bis 1000-Kern-Polytriazinethern mit linearer und/oder verzweigter Struktur verknüpft sind,

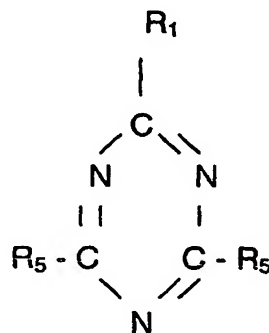
wobei in den Polytriazinethern das Molverhältnis der Substituenten R₃ : R₄ = 20 : 1 bis 1 : 20 beträgt,

der Anteil der Verknüpfungen der Triazinsegmente durch Brückenglieder -NH-CHR₃-O-R₄-O-CHR₃-NH- 5 bis 95 Mol% beträgt,

und wobei die Aminoplast-Formmassen bis zu 75 Masse% Füllstoffe, bis zu 50 Masse% weitere reaktive Polymere vom Typ Ethylen-Copolymere, Maleinsäureanhydrid-Copolymere, modifizierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Poly(meth)acrylate, Polyamide, Polyester und/oder Polyurethane, bis zu 20 Masse% Diole vom Typ HO-R₄-OH sowie bis zu 2 Masse% Stabilisatoren, UV-Absorber und/oder Hilfsstoffe, enthalten können,

nach einem Mehrstufenverfahren hergestellt werden, bei dem

- in der ersten Verfahrensstufe Vorkondensate aus C₁-C₈-Aldehyden und Triazinderivaten der Struktur



R₁ = -NH₂, -NH-CHR₂-OH, -OH, Phthalimido-, Succinimido-,

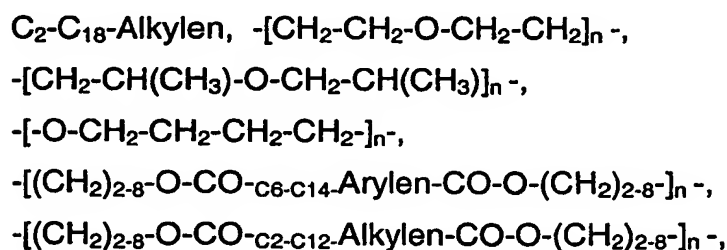
R₂ = H, C₁-C₇ - Alkyl;

R₅ = -NH-CHR₂-OH

durch Umsetzung mit C₁-C₈-Alkoholen in neutralem bis schwach saurem Medium bei 25 bis 150°C und 0,1 bis 5 bar verethert, und die substituierten Triazinderivate bei Verweilzeiten von 5 bis 15 min bei 150 bis 250°C und 0,1 bis 15 bar konditioniert werden, wobei gebildete Salze unter Einhaltung eines pH-Werts von 7 bis 10 abgetrennt werden können, indem die Schmelze der Aminotriazinether bei 70 bis 150°C in 70 bis 150 Masse%, bezogen auf die Aminotriazinether, C₃- bis C₆-Alkoholen aufgelöst, unlösliche Anteile nach Abkühlung auf 15 bis 40°C abgetrennt, und die zugesetzten C₃- bis C₆-Alkohole bei 70 bis 140°C bis zu einem Restgehalt von 5 bis 20 Masse% verdampft werden,

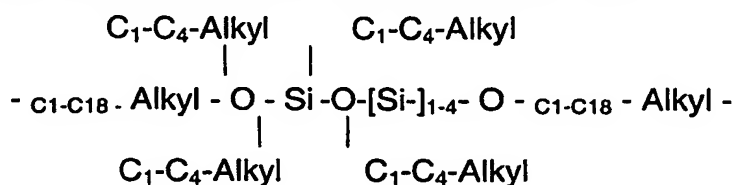
- in der zweiten Verfahrensstufe die erhaltenen C₁-C₈-alkyl-oxa-C₁-C₈-alkylen-amino- substituierten Triazinderivate durch partielle Umetherung mit Diolen vom Typ HO-R₄-OH und/oder partielle Umsetzung mit Bisepoxiden vom Typ

wobei R₄



wobei n = 1 bis 200;

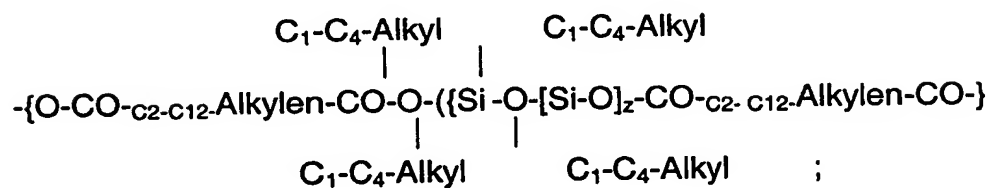
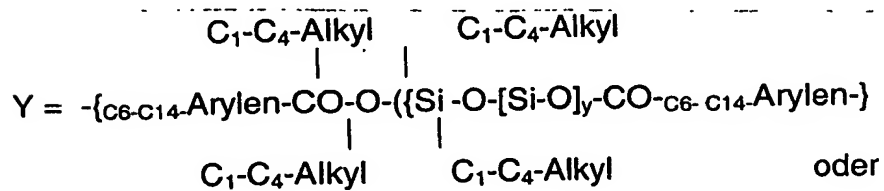
- Siloxangruppen enthaltende Sequenzen des Typs



- Siloxangruppen enthaltende Polyestersequenzen des Typs $-\{(\text{X})_r\text{-O-CO-(Y)}_s\text{-CO-O-(X)}_r\}$ - ,

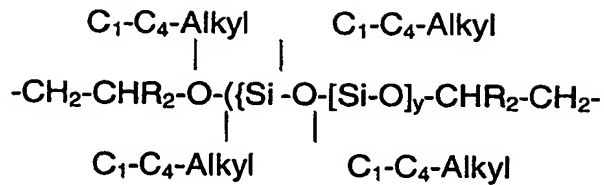
bei denen

X = $\{(\text{CH}_2)_{2-8}\text{-O-CO-C}_6\text{-C}_{14}\text{-Arylen-CO-O-(CH}_2)_{2-8}\}$ oder



$r = 1$ bis 70 ; $s = 1$ bis 70 und $y = 3$ bis 50 bedeuten;

- Siloxangruppen enthaltende Polyethersequenzen des Typs



wobei $R_2 = \text{H}$; $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ und $y = 3$ bis 50 bedeuten;

- Sequenzen auf Basis von Alkylenoxidaddukten des Melamins vom Typ
2-Amino-4,6-di- $\text{C}_2\text{-C}_4$ -alkylenamino-1,3,5-triazin - Sequenzen:

- Phenolethersequenzen auf Basis zweiwertiger Phenole und $\text{C}_2\text{-C}_8$ -Diolen
vom Typ

- $\text{C}_2\text{-C}_8$ -Alkylen-O- $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ -Arylen-O- $\text{C}_2\text{-C}_8$ -Alkylen- Sequenzen;

und $R_6 = \text{-CH}_2\text{-O-}\text{C}_2\text{-C}_{12}\text{-Alkylen-O-CH}_2\text{-}$, $\text{-CH}_2\text{-O-}\text{C}_6\text{-C}_{14}\text{-Arylen-O-CH}_2\text{-}$,

bedeuten,

und wobei bei der partielle Umsetzung mit Diolen und/oder Bisepoxiden
Mischungen eingesetzt werden können, die bis 70 Masse% $\text{C}_5\text{-C}_{18}$ -Alkohole
enthalten,

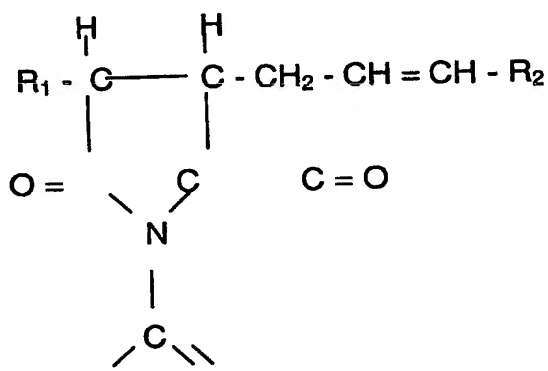
bei Verweilzeiten von 1 bis 60 min. unter Abdestillation von $\text{C}_1\text{-C}_8$ -Alkoholen bei
60 bis 250°C /0,05 bis 1 bar in die entsprechenden substituierten Triazinderivate
überführt werden, wobei durch das Molverhältnis $\text{C}_1\text{-C}_8$ -alkyl-oxa- $\text{C}_1\text{-C}_8$ -alkylen-
amino-Gruppen / eingesetztes Diol und/oder eingesetztes Bisepoxid von 20 : 1
bis 1,1 : 1 eine partielle Umetherung der $\text{C}_1\text{-C}_8$ -Alkylethergruppen der $\text{C}_1\text{-C}_8$ -
alkyl-oxa- $\text{C}_1\text{-C}_8$ -alkylen-amino-triazine erzielt wird,

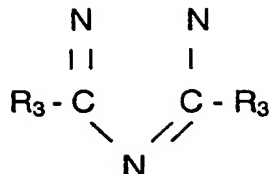
- in der dritten Verfahrensstufe zur weiteren Kondensation der Aminotriazinether
zu Polytriazinethern die erhaltene Schmelze, die veretherte
Aminotriazinderivate sowie Anteile an Polytriazinethern und an
nichtumgesetztem bzw. nicht abgetrenntem Diol enthält und weiterhin $\text{C}_5\text{-C}_{18}$ -
Alkohole enthalten kann, in einen Kneiter dosiert, bei einer Verweilzeit von 2 bis

12 min bei 140 bis 220°C unter Entgasung umgesetzt, und die Polytriazinether ausgetragen und granuliert werden, wobei die Schmelze vor Dosierung in den Knetter einer Temperierung von 20 bis 120 min bei 70 bis 140°C unterzogen werden kann, der Schmelze bis zu 75 Masse% Füllstoffe, weitere reaktive Polymere vom Typ Ethylen-Copolymere, Maleinsäureanhydrid-Copolymere, modifizierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Poly(meth)acrylate, Polyamide, Polyester und/oder Polyurethane, sowie bis zu 2 Masse%, jeweils bezogen auf die Polytriazinether, Stabilisatoren, UV-Absorber und/oder Hilfsstoffe zugesetzt werden können, und die Schmelze vor dem Austrag einer Schmelzefiltration unterzogen werden kann.

Die in der ersten Verfahrensstufe eingesetzten Vorkondensate aus Triazinderivaten und C₁-C₈-Aldehyden sind Vorkondensate, die als C₁-C₈-Aldehyd-Komponenten insbesondere Formaldehyd, Acetaldehyd und/oder Trimethylolacetaldehyd und als Triazinderivat insbesondere Melamin enthalten. Besonders bevorzugt werden Vorkondensate aus Melamin und Formaldehyd mit einem Molverhältnis Melamin/Formaldehyd 1:2,5 bis 1: 3,5.

Geeignete Vorkondensate aus Triazinderivaten und C₁-C₈-Aldehyden, die in der ersten Verfahrensstufe eingesetzt werden können, sind weiterhin Vorkondensate, die als Triazinderivat Melaminharzether, Phthalimido-substituierte Triazine wie N-(4,6-Diamino-(1,3,5-triazin-2-yl)-phthalimid oder Succinimido-substituierte Triazine wie 2,4-Diamino-6-succinimido-1,3,5-triazin enthalten. Als Succinimido-substituierte Triazine sind ebenfalls Alkenyl-substituierte Imidotriazinderivate der Formel





wobei

$\text{R}_1 = \text{H}, -\text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5,$

$\text{R}_2 = \text{H}, \text{C}_1\text{-C}_{15}\text{-Alkyl}, \text{C}_1\text{-C}_{15}\text{-Alkyloxa}, \text{Cyclopentyl}, \text{Cyclohexyl}, \text{C}_6\text{-C}_{12}\text{-Arylen}, \text{C}_6\text{-C}_{12}\text{-Arylenoxa}, \text{Cyano}, \text{Carboxy}, -[\text{CH}_2]_{1-13} - \text{CH} = \text{CH}_2,$

$\text{R}_3 = -\text{NH}_2, -\text{NH-CHR}_4\text{-OR}_4$

$\text{R}_4 = \text{H}, \text{C}_1\text{-C}_7\text{-Alkyl},$

bedeuten, geeignet.

Beispiele für Alkenyl-substituierte Imidotriazinderivate, bei denen der Substituent $\text{R}_1 = \text{H}$ ist, sind 2-Butenyl-2-succinimido-4,6-diamino-1,3,5-triazin, 2-Dodecenyl-2-succinimido-4,6-diamino-1,3,5-triazin oder 2-Octenyl-2-succinimido-4,6-diamino-1,3,5-triazin.

Beispiele für Diöle vom Typ $\text{HO-R}_4\text{-OH}$, wobei $\text{R}_4 = \text{C}_2\text{-C}_{18}\text{-Alkylen}$ bedeuten, sind Ethylenglycol, Butandiol, Octandiol, Dodecandiol und Octadecandiol.

Beispiele für Diöle vom Typ $\text{HO-R}_4\text{-OH}$, wobei $\text{R}_4 = -[\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2]_n -$ und $n = 1\text{-}200$ ist, sind Polyethylenglycole mit Molmassen von 500 bis 5000.

Beispiele für Diöle vom Typ $\text{HO-R}_4\text{-OH}$, wobei $\text{R}_4 = -[\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-O-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)]_n -$ und $n = 1\text{-}200$ ist, sind Polypropylenglycole mit Molmassen von 500 bis 5000.

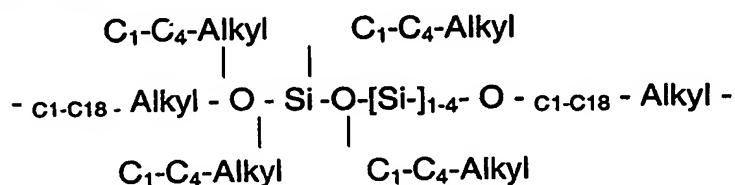
Beispiele für Diöle vom Typ $\text{HO-R}_4\text{-OH}$, wobei $\text{R}_4 = -[\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}]_n -$ und $n = 1\text{-}200$ ist, sind Polytetrahydrofurane mit Molmassen von 500 bis 5000.

Beispiele für Diöle vom Typ $\text{HO-R}_4\text{-OH}$, wobei $\text{R}_4 = -[(\text{CH}_2)_{2-8}\text{-O-CO-C}_6\text{-C}_{14}\text{-Arylen-CO-O-(CH}_2)_{2-8}\text{-}]_n -$ ist, sind Ester und Polyester auf Basis gesättigter Dicarbonsäuren wie Terephthalsäure, Isophthalsäure oder

Naphthalindicarbonsäure und Diolen wie Ethylenglycol, Butandiol, Neopentylglycol und/oder Hexandiol. Als Ester wird Bis(hydroxyethyl)-terephthalat bevorzugt.

Beispiele für Diole vom Typ $\text{HO-R}_4\text{-OH}$, wobei $\text{R}_4 = -[(\text{CH}_2)_{2-8}\text{-O-CO-C}_{2-12}\text{-Alkylen-CO-O-(CH}_2)_{2-8}]_n$ ist, sind Polyester auf Basis gesättigter Dicarbonsäuren wie Adipinsäure und/oder Bernsteinsäure, ungesättigter Dicarbonsäuren wie Maleinsäure, Fumarsäure und/oder Itakonsäure und Diolen wie Ethylenglycol, Butandiol, Neopentylglycol und/oder Hexandiol.

Beispiele für Diole vom Typ $\text{HO-R}_4\text{-OH}$, wobei $\text{R}_4 =$ Siloxangruppen enthaltende Sequenzen des Typs

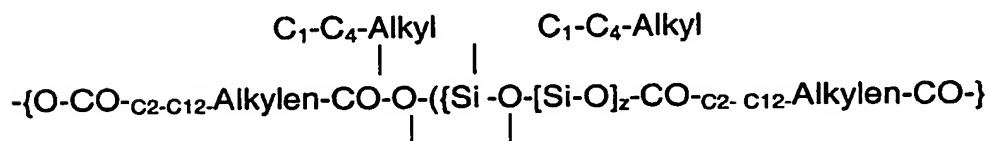
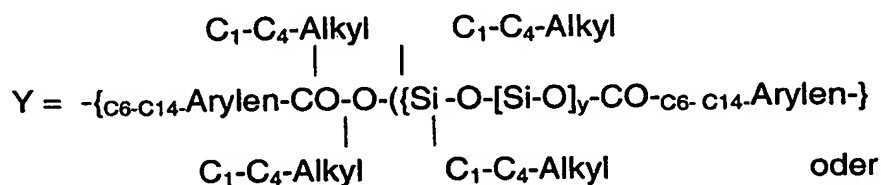


bedeuten, sind 1,3-Bis(hydroxybutyl)tetramethyldisiloxan und 1,3-Bis(hydroxyoctyl)tetraethyldisiloxan.

Beispiele für Polyestersequenzen mit Siloxangruppen enthaltende Diole vom Typ $\text{HO-R}_4\text{-OH}$, wobei $\text{R}_4 = -[(\text{X})_r\text{-O-CO-(Y)}_s\text{-CO-O-(X)}_r]\text{-}$ ist,

bei denen

$\text{X} = \{(\text{CH}_2)_{2-8}\text{-O-CO-C}_{6-14}\text{-Arylen-CO-O-(CH}_2)_{2-8}\}$ oder
 $\{(\text{CH}_2)_{2-8}\text{-O-CO-C}_{2-12}\text{-Alkylen-CO-O-(CH}_2)_{2-8}\};$

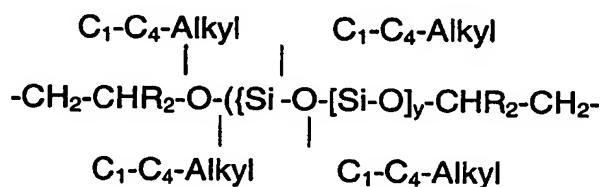


C₁-C₄-Alkyl C₁-C₄-Alkyl ;

r = 1 bis 70; s = 1 bis 70 und y = 3 bis 50 bedeuten;

sind Hydroxylendgruppen enthaltende Polyester auf Basis aromatischer C₆-C₁₄-Arylen-dicarbonsäuren wie Terephthalsäure oder Naphthalindicarbonsäure, aliphatischer C₂-C₁₂-Alkylendicarbonsäuren wie Adipinsäure, Maleinsäure oder Pimelinsäure, Diolen wie Ethylenglycol, Butandiol, Neopentylglycol oder Hexandiol und Siloxanen wie Hexamethyldisiloxan oder α,ω -Dihydroxypolydimethylsiloxan.

Beispiele für Siloxangruppen enthaltende Polyetherdiole HO-R₄-OH, bei denen R₄ Polyethersequenzen des Typs



wobei R₂ = H; C₁-C₄-Alkyl und y = 3 bis 50; bedeuten,

sind Polyetherdiole auf Basis von Siloxanen wie Hexamethyldisiloxan oder α,ω -Dihydroxypolydimethylsiloxan und Alkylenoxiden wie Ethylenoxid oder Propylenoxid.

Beispiele für Diole auf Basis von Alkylenoxidaddukten des Melamins vom Typ 2-Amino-4,6-bis(hydroxy-C₂-C₄-alkylenamino)-1,3,5-triazin sind Diole auf Basis Melamin und Ethylenoxid oder Propylenoxid.

Beispiele für Phenoetherdiole auf Basis zweiwertiger Phenole und C₂-C₈-Diolen vom Typ

Bis(hydroxy-C₂-C₈-Alkylen-O-)C₆-C₁₈-Arylen sind Ethylenoxidaddukte oder Propylenoxidaddukte an Diphenylolpropan.

Neben Diolen als mehrwertige Alkohole können beim erfindungsgemässen Verfahren zur Herstellung von Aminoplast-Formmassen ebenfalls dreiwertige Alkohole wie Glycerin oder vierwertige Alkohole wie Erythrit oder deren

Im dritten Verfahrensstufe erfolgt wie

Beispiele für Bisepoxide des Typs $\text{H}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}(\text{R}_6)\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2$

Beispiele für C₅-C₁₈-Alkohole, die in Mischungen mit Diolen und/oder Bisepoxiden in der ersten Verfahrensstufe mit den C₁-C₄-alkyl-oxa-C₁-C₈-alkylen-amino-substituierten Triazinderivaten umgesetzt werden können, sind Amylalkohol, Hexenylalkohol, Octylalkohol und Stearylalkohol.



Die Katalyse der Veretherung mit C₁-C₈-Alkoholen in der ersten Verfahrensstufe kann als homogene Katalyse in Gegenwart von löslichen ionischen Katalysatoren oder als heterogene Katalyse in Gegenwart von Ionenaustauschern oder Zeolithen durchgeführt werden.

Beispiele für geeignete saure Katalysatoren bei der Veretherung sind Salzsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure, p-Toluolsulfonsäure, Phthalsäureanhydrid und Maleinsäureanhydrid.

Erfolgt die Veretherung in der ersten Verfahrensstufe unter homogener Katalyse mit Salzsäure als saurem Katalysator, so werden für die Neutralisation der Reaktionsmischung bevorzugt alkoholische Lösungen von Alkalimetallhydroxiden eingesetzt. Für die Abtrennung der ausgefallenen Salze sind Drucknutschen geeignet. Die Verdampfung des Restgehalts an C_1 - C_8 -Alkoholen kann in kontinuierlichen Filmverdampfern mit Austragsschnecke erfolgen.

Beispiele für geeignete Ionenaustauschharze als heterogene Katalysatoren sind chlormethylierte und Trimethylamin-amierte Copolymere aus Styren und Divinylbenzen, sulfonierte Copolymere aus Styren und Divinylbenzen und m-Phenylendiamin-Formaldehyd-Copolymere.

Der Vorteil des Einsatzes von Ionenaustauscherharzen besteht darin, dass bei der heterogenen Katalyse alle Prozessstufen, die die Neutralisation und Abtrennung von Salzen beinhalten, entfallen können.

Eine bevorzugte Variante des Verfahrens zur Herstellung von Aminoplast-Formmassen besteht darin, dass in der ersten Verfahrensstufe die Veretherung der Vorkondensate mit C_1 - C_8 -Alkoholen in Gegenwart von 10 bis 300 Masse%, bezogen auf die Trockensubstanz der eingesetzten Vorkondensate, Molekularsieben durchgeführt wird.

Beispiele für geeignete Molekularsiebe sind natürliche oder synthetische Zeolithe. Zusätze von mehr als 100 Masse%, bezogen auf die Trockensubstanz der eingesetzten Vorkondensate, an Molekularsieben bei der Veretherung sind von Vorteil, wenn wässrige Lösungen von Melaminharzvorkondensaten eingesetzt werden.

In der zweiten Verfahrensstufe erfolgt die partielle Umsetzung der C_1 - C_4 -alkyl-oxa- C_1 - C_8 -alkylen-amino- substituierten Triazinderivate mit Diolen und/oder Bisepoxiden erfindungsgemäss bei Temperaturen im Bereich von 60 bis 250°C, als Reaktoren sind Fallfilmverdampfer oder Knetter geeignet.

Der bevorzugte Temperaturbereich für die katalytische partielle Umetherung der ~~C₁-C₄-alkyl-oxa-C₁-C₈-alkylen-amino-~~ substituierten Triazinderivate in Gegenwart starker Säuren liegt bei Temperaturen im Bereich von 100-175°C.

Bei der thermischen partiellen Umetherung der C₁-C₄-alkyl-oxa-C₁-C₈-alkylen-amino- substituierten Triazinderivate in der zweiten Verfahrensstufe liegt der bevorzugte Temperaturbereich bei 150-250°C, insbesondere bei 180 bis 230°C.

Beispiele für saure Katalysatoren, die bei der katalytischen Umetherung eingesetzt werden können, sind p-Toluolsulfonsäure und/oder Dicarbonsäureanhydride wie Phthalsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, Itakonsäureanhydrid oder Bernsteinsäureanhydrid.

Für die partielle Umetherung der verethereten Melaminharzvorkondensate mit Diolen ist es von Vorteil, den pH-Wert des Alkohols auf pH = 2 bis 7 einzustellen.

Werden in der zweiten Verfahrensstufe bei der Aufarbeitung des verethereten Vorkondensats Wasser und nichtumgesetztes Diol und gegebenenfalls weitere nichtumgesetzte Reaktanten aus dem neutralisierten Reaktionsansatz durch Abdestillation abgetrennt, so erfolgt die Abdestillation bevorzugt bei 50 bis 90°C/0,01 bis 0,2 bar.

Durch eine Temperierung der Aminotriazinether bei 70 bis 140°C in der dritten Verfahrensstufe bei dem erfindungsgemässen Verfahren zur Herstellung von Aminoplast- Formmassen wird eine Kondensation bereits vor Dosierung in den Knetter initiiert.

Als Knetter sind bevorzugt Doppelschneckenextruder L/D = 32-48 mit gegenläufiger Schneckenanordnung und mehreren Entgasungszonen geeignet. Zur Abtrennung von Inhomogenitäten kann die Schmelze mit einer Zahnradschnecke in einen Schmelzefilter gefördert werden. Die Überführung der Schmelze in

Granulatpartikel kann in Pastillierungsanlagen durch Dosierung der Schmelze über eine Aufgabevorrichtung auf ein kontinuierliches Stahlband und Kühlung und Verfestigung der abgelegten Pastillen erfolgen.

Eine bevorzugte Variante der Herstellung von Aminoplast-Formmassen besteht darin, dass in der dritten Verfahrensstufe zur weiteren Kondensation der Aminotriazinether zu Polytriazinethern Mischungen aus Produkten der 2. Verfahrensstufe, die aus unterschiedlichen Ausgangsprodukten hergestellt wurden, oder Mischungen aus Produkten der 2. Verfahrensstufe mit nicht umgeetherten C_1 - C_4 -alkyl-oxa- C_1 - C_8 -alkylen-amino-substituierten Triazinderivaten eingesetzt werden.

Der Anteil der Polytriazinether, bei denen die Brückenglieder $-NH-CHR_3-O-CHR_3-NH-$ bzw. $-NH-CHR_3-NH-$ sind, wird durch die Verweilzeit im Extruder und die Masstemperatur im Extruder in der dritten Verfahrensstufe bestimmt. Bei kurzen Verweilzeiten und niedrigen Masstemperaturen im Extruder werden noch Anteile an Polytriazinethern gebildet, bei denen die Brückenglieder $-NH-CHR_3-O-CHR_3-NH-$ sind. Bei längeren Verweilzeiten und höheren Masstemperaturen im Extruder sind Polytriazinether mit Brückengliedern $-NH-CHR_3-O-CHR_3-NH-$ nicht mehr nachweisbar.

Bevorzugt werden Aminoplast-Formmassen, bei denen die Polytriazinether frei von Brückengliedern $-NH-CHR_3-O-CHR_3-NH-$ sind.

Als bevorzugte technologische Variante können bei dem Verfahren zur Herstellung von Aminoplast-Formmassen alle Verfahrensstufen in einem Reaktionsapparat nacheinander durchgeführt werden. Beispiele für geeignete Reaktionsapparate für diese technologische Variante sind kontinuierliche Knetzer, denen statische Mischer nachgeschaltet sein können.

Bei dem erfindungsgemässen Verfahren zur Herstellung von Aminoplast-Formmassen können neben Festharzen ebenfalls Lösungen von

Aminoplastvorkondensaten aus Triazinderivaten und C₁-C₈-Aldehyden eingesetzt werden, die unmittelbar in einer vorgelagerten Prozessstufe durch Hydroxyalkylierung von Triazinderivaten mit C₁-C₈-Aldehyden in C₁-C₄-Alkoholen oder Mischungen aus 70 bis 99 Masse% C₁-C₄-Alkoholen und 30 bis 1 Masse% Wasser, gegebenenfalls in Gegenwart ionischer Katalysatoren, bei 45 bis 90°C und Verweilzeiten von 15 bis 140 min hergestellt worden sind.

Der besondere Vorteil der erfindungsgemässen Aminoplast-Formmassen besteht darin, dass sie auf Grund der höheren Schmelzviskosität gegenüber üblichen Triazinderivat-vorkondensaten wie Melamin-Formaldehyd-Vorkondensaten nach Schmelzeverarbeitungsverfahren wie Thermoplaste verarbeitet werden können und Härte und Flexibilität der daraus hergestellten Erzeugnisse in einem breiten Eigenschaftsbereich einstellbar sind.

Der Anteil an flüchtigen Spaltprodukten während der Aushärtung der erfindungsgemässen Aminoplast-Formmassen aus Polytriazinethern während der Ausformung der Schmelze zum Erzeugnis ist gegenüber üblichen Formmassen auf Basis von niedermolekularen

Aminoplast-Vorkondensaten drastisch reduziert. Dadurch lassen sich aus den Aminoplast-Formmassen bei kurzen Taktzeiten rissfreie Erzeugnisse herstellen.

Bevorzugte Einsatzgebiete der Aminoplast-Formmassen sind Schmelzkleber sowie die Herstellung von Platten, Rohren, Profilen, Spritzgussteilen, Fasern und Schaumstoffen.

Die erfindungsgemässen Aminoplast-Formmassen, insofern sie keine Füllstoffe oder weitere reaktive Polymere enthalten, sind in polaren Lösungsmitteln vom Typ C₁-C₁₀-Alkoholen, Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid in Konzentrationen bis 60 Masse% löslich. Die Lösungen oder Dispersionen sind als Adhesiv, Imprägniermittel, Lackharz- oder Laminierharzrezeptur oder zur Herstellung von Schäumen, Mikrokapseln oder Fasern geeignet. Die Vorteile der Lösungen bzw.

Dispersionen der Polytriazinether gegenüber den entsprechenden Triazinharz-Vorkondensaten bestehen in der höheren Viscosität und den daraus resultierenden besseren Verlaufeigenschaften oder höheren Festigkeiten nicht ausgehärteter Zwischenprodukte bei der Faser- oder Schaumherstellung.

Die Erfindung wird durch folgende Beispiele erläutert :

Beispiel 1

1.1 Herstellung des veretherten Aminotriazin-Aldehyd-Vorkondensats

Zur Herstellung des Vorkondensats werden in einen 50 l - Rührreaktor, 5,05 kg Melamin, 4,2 kg Paraformaldehyd, 21 g p-Toluolsulfonsäure und 17,9 kg Methanol dosiert. Innerhalb 15 min wird auf 90°C erwärmt und bis zum Erreichen einer klaren Lösung bei dieser Temperatur weiter gerührt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird mit 20% methanolischer KOH auf einen pH von 8,7 eingestellt. Nachfolgend wird die Lösung in einem zweistufigen Verdampfungsschritt bis zu einem Restlösungsmittelgehalt von 10 Masse% eingeeengt.

1.2 Herstellung der Aminoplast-Formmasse

Für die Herstellung der Aminoplast-Formmasse wird als verethertes Vorkondensat 2,4,6-Tris-methoxymethylamino-1,3,5-triazin nach 1.1 und als Diolkomponente Bis(hydroxy-ethyl)terephthalat eingesetzt.

Die Umetherung und weitere Kondensation zum Polytriazinether wird diskontinuierlich im Messknetzer (Fa. Haake Polylabsystem 540p) durchgeführt. Nach Vorheizen auf 170°C werden in die Knetkammer 32,5 g Bis(hydroxyethyl)terephthalat und 39,5 g 2,4,6-Tris-methoxymethylamino-1,3,5-triazin dosiert und bei einer Drehzahl von 50 min⁻¹ geknetet, bis nach einer Reaktionszeit von 6 min ein Drehmoment von 3 Nm erreicht ist. Das während der Compoundierung freiwerdende Methanol wird durch Vakuum aus der Knetkammer entfernt. Der Polytriazinether wird nach Abkühlen entnommen und in einer Universal-Mühle 100 UPZ/II (Alpine Hosokawa) mit Schlagscheibe und 2 mm Sieb gemahlen.

Der durch HPLC im Reaktionsprodukt ermittelte Gehalt an nicht umgesetztem Bis(hydroxyethyl)terephthalat beträgt 19 Masse%. Die Viskosität der Aminoplast-Formmasse bei 140°C beträgt 300 Pa.s .

1.3 Herstellung von Prepregs und 3D-Profil-Laminaten

Die Herstellung der Prepregs erfolgt über eine Bepulverung von Cellulosevliesen (120g/m², Lenzing AG, Österreich) mit dem fein vermahlenden Polytriazinether nach 1.2 (mittlerer Partikeldurchmesser 0,1 mm) mit anschließender Aufschmelzung des Pulvers im Infrarotstrahlerfeld bei ca. 150°C. Die so hergestellten Prepregs besitzen einen Harzauftrag von ca. 50%.

Die Prepregs werden auf eine Größe von 30x20 cm zugeschnitten. Zur Herstellung eines Formteils mit gebogenen Kanten im Sinne eines U-Profiles werden 3 Prepregs plus ein unbehandeltes Cellulosevlies als Oberseite übereinander in eine auf 150°C vorgeheizte Pressform (30x20cm) gelegt und die Presse langsam zugefahren, wobei sich die Prepregs auf Grund des noch nicht ausgehärteten Harzes leicht verformen lassen. Unter einem Druck von 150 bar wird die Temperatur auf 180°C erhöht und 15 min gepresst. Das fertige Werkstück wird entnommen, langsam abgekühlt und der durch austretendes Harz an der Tauchkante des Presswerkzeuges entstandene Grat abgeschliffen.

Aus dem Werkstück herausgefräste Probekörper besitzen im Biegeversuch ein E-Modul von 5,6 GPa, eine Dehnung bei Maximalkraft von 3,2% und eine Schlagzähigkeit von 12,5 kJ/m².

Beispiel 2

Für die Herstellung des Polytriazinethers wird als verethertes Vorkondensat eine Mischung aus 75 Masse% 2,4,6-Tris-Ethoxymethylamino-1,3,5-triazin und 25 Masse% eines Triazinmethylethers, der aus einem Vorkondensat aus Butyroguanamin/Melamin 1 :5 als Aminotriazinkomponente und Butyraldehyd/Formaldehyd 1:8 als Aldehydkomponente bei einem Aldehyd/Aminotriazin - Verhältnis 3 : 1 hergestellt wurde, eingesetzt. Die Diolkomponente bildet eine Mischung aus 50 Masse% Butandiol und 50 Masse% eines Polypropylenglycols mit einer Molmasse von 500.

Die Umetherung und weitere Kondensation zum Polytriazinether wird diskontinuierlich im Messkneteter (Fa. Haake Polylabsystem 540p) durchgeführt. Nach Vorheizen auf 175°C werden in die Knetkammer 45 g der Triazinethermischung und 35 g der Mischung der Diolkomponenten dosiert und bei einer Drehzahl von 50 min⁻¹ 12 min geknetet. Die während der Compoundierung freiwerdende Alkoholmischung wird durch Vakuum aus der Knetkammer entfernt. Nach 10 min werden 5 Masse% Na-Montmorillonit

(Südchemie AG) sowie 5 Masse%, jeweils bezogen auf die Aminotriazinmischung, Polyamid D1466 (Ems-Chemie) zugegeben und weitere 5 min geknetet. Die Aminoplast-Formmasse wird nach Abkühlen entnommen und in einer Universal-Mühle 100 UPZ/II (Alpine Hosokawa) mit Schlagscheibe und 2 mm Sieb gemahlen.

Beispiel 3

Für die Herstellung des Polytriazinethers wird als verethertes Vorkondensat eine Mischung aus 20 Masse% 2,4-Bis-methoxymethylamino-6-methyl-1,3,5-triazin und 80 Masse% 2,4,6-Tris-methoxymethylamino-1,3,5-triazin und als Diol ein Oligoethylenglycolether auf Basis Pentaerythrit (Simulsol PTKE, Seppic S.A., Frankreich) eingesetzt.

In einem Laborextruder GL 27 D44 (Leistritz) mit Vacuumentgasung, Temperaturprofil

130°C/150°C/190°C/230°C/230°C/230°C/230°C/230°C/230°C/100°C/100°C

werden in den Einzugsrichter mit 1,38 kg/h die Mischung des veretherten Vorkondensats und mittels Seitenstromdosierung in die Einzugszone mit 1,12 kg/h das Diol auf Basis Pentaerythrit gravimetrisch dosiert. In die Zone 8 des Extruders wird über eine Seitenstromdosierung mit 0,1 kg/h ein mit Bernsteinsäure oberflächlich benetzter Natriummontmorillonit (Südchemie, Moosburg Deutschland) zudosiert. Die Extrusion findet bei einem bei einer durchschnittlichen Verweilzeit von 3 bis 4 min statt. Die Extruderdrehzahl beträgt 150 min^{-1} . Der aus dem Extruder austretende Strang des gefüllten Polytriazinethers wird in einem Granulator geschnitten.

Die Aminoplast-Formmasse zeichnet sich durch eine niedrige Viskosität bei 150°C von ca. 100-200 Pas aus.

Beispiele 4 bis 15

Versuchsdurchführung wie Beispiel 1.2, als Diole werden Simulsol BPLE (Oligoethylen-glycolether von Bisphenol A, Seppic S.A., Paris), Simulsol PTKE (Oligoethylenglycolether von Pentaerythrit, Seppic S.A., Paris), PEG 1000 (Polyethylenglycol, Molmasse rd. 1000, BASF), 1,6 Hexandiol, 1,12 Dodecandiol, PTHF 250 (Polytetrahydrofuran Molmasse 250, BASF Schwarzheide) und 1,3-Bis(hydroxybutyl)tetramethyldisiloxan eingesetzt :

| Beispiel Nr. | Diol | Masse % in Mischg | Temp [°C] | Reaktionszeit [min] bis 3 Nm | Viskosität [Pa s]/140°C (DMA- Werte) | Restdiolge- halt (HPLC) [Gew.%] |
|-----------------|--|-------------------------|--------------|---------------------------------|---|--|
| 4 | Simulsol BPLE | 24,1 | 170 | 14 | 300 | 15 % |
| 5 | Simulsol BPLE | 24,1 | 200 | ~ 5 - 7 | 800 | 14 % |
| 6 | Simulsol PTKE | 24,1 | 170 | 13 | 700 | 15 % |
| 7 | Simulsol PTKE | 24,1 | 200 | ~ 6 - 8 | 1000 | 12 % |
| 8 | PEG 1000 | 39,4 | 170 | 15 | 1200 | 20 % |
| 9 | PEG 1000 | 39,4 | 200 | ~ 6 - 7 | 1400 | 17 % |
| | | | | | | |
| 10 | 1,6-Hexandiol | 21,1 | 170 | 17 | 1000 | 10 % |
| 11 | 1,6-Hexandiol | 7,1 | 170 | 14 | 400 | 4 % |
| | | | | | | |
| 12 | 1,12- Dodecandiol | 29,1 | 130 *) | ~ 30 | 400 | 15 % |
| 13 | 1,12- Dodecandiol | 29,1 | 120 *) | ~ 40 | 800 | 12 % |
| | | | | | | |
| 14 | PTHF 250 | 32,8 | 120 *) | ~ 40 | 1200 | 20 % |
| | | | | | | |
| 15 | 1,3- Bis(hydroxybu- tyl)tetramethyl disiloxan | 29,5 | 170 | ~ 11 | 300 | 17 % |

* Bei den Beispielen 12 bis 14 wurden 0,1 Masse%, bezogen auf die Summe der Mischungskomponenten, p-Toluolsulfonsäure als Hilfsstoff zugesetzt.

Bei der Umesterung und Kondensation im Knetzer werden 38 bis 59 Masse% des eingesetzten Diols an den Polytriazinether gebunden.

Der Polytriazinether in Beispiel 5 ergibt bei der Molmassenbestimmung (GPC) $M_n=1800$ und $M_w=22700$. Der Rest $-OCH_3$ -Gehalt (GC) des Polytriazinethers beträgt 14,5 Masse%, die Viscosität bei 140°C 800 Pa.s

Beispiel 16

Für die Herstellung des Polytriazinethers wird als veretherter Vorkondensat 2,4,6-Tris-methoxymethylamino-1,3,5-triazin nach Beispiel 1 und als Diol der Ethylenglycol-Diether von Bisphenol A (Simulsol BPLe, Seppic S.A., Frankreich) eingesetzt.

Die Umetherung und weitere Kondensation zum Polytriazinether findet bei 200°C im Laborextruder GL 27 D44 mit Vacuumentgasung (Leistritz) bei einem Temperaturprofil von 100°C/130°C/130°C/200°C/200°C/200°C/200°C/200°C/200°C/100°C/100°C und einer durchschnittlichen Verweilzeit von 2 bis 3 min statt. Die Extruderdrehzahl beträgt 150 min^{-1} . In die Einzugszone des Extruders werden 2,4,6-Tris-methoxymethylamino-1,3,5-triazin mit 1,38 kg/h und der Ethylenglycol-Diether von Bisphenol A mit 1,13 kg/h mittels Seitenstromdosierung gravimetrisch dosiert. Der aus dem Extruder austretende Strang des Polytriazinethers wird in einem Granulator geschnitten.

Der resultierende Aminoplast-Formmasse besitzt eine Viscosität bei 140°C von 250 Pa.s und einen durch HPLC ermittelten Gehalt an nicht umgesetztem Diol von 15 Masse%.

Beispiele 17 bis 30

Versuchsdurchführung wie Beispiel 16, als Dirole werden DGT (Bis(hydroxyethyl)terephthalat), Simulsol BPLe (Oligoethylenglycolether von Bisphenol A, Seppic S.A., Paris), Simulsol PTKE (Oligoethylenglycolether von Pentaerythrit, Seppic S.A., Paris), PEG 1000 (Polyethylenglycol, Molmasse rd. 1000, BASF), 1,6 Hexandiol, 1,12 Dodecandiol, PTHF 250 (Polytetrahydrofuran

[illegible]

Beispiele 18 bis 20

[illegible]

Beispiele 23 und 24

Beispiele 25 und 26

[illegible]

Beispiele 27 und 28

[illegible]

Beispiel 29

[illegible]

Beispiel 30

[illegible]

| Bei- spiel Nr. | Diol | Triazin- ether Masse% in Mischg. | Diol Masse % in Mischg. | Massen durch- satz [kg/h] | Dreh- zahl [min ⁻¹] | Viskosität [Pa·s] / 140°C | Restdiolge- halt in Mischg. (HPLC) Masse% |
|----------------------|--|--|----------------------------------|------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------|---|
| 17 | DGT | 54,8 | 45,2 | 5 | 250 | 200 | 18 % |
| 18 | Simulsol BPLE | 48,6 | 51,4 | 2,5 | 150 | 1000 | 20 % |
| 19 | Simulsol BPLE | 75,9 | 24,1 | 5 | 250 | 500 | 12 % |
| 20 | Simulsol BPLE | 75,9 | 24,1 | 2,5 | 150 | 700 | 10 % |
| 21 | Simulsol PTKE | 75,9 | 24,1 | 5 | 250 | 800 | 8 % |
| 22 | Simulsol PTKE | 75,9 | 24,1 | 2,5 | 150 | 1000 | 6 % |
| 23 | PEG 1000 | 60,6 | 39,4 | 5 | 250 | 900 | 16 % |
| 24 | PEG 1000 | 60,6 | 39,4 | 2,5 | 150 | 1100 | 14 % |
| 25 | 1,6-Hexandiol | 78,9 | 21,1 | 5 | 250 | 700 | 13 % |
| 26 | 1,6-Hexandiol | 92,9 | 7,1 | 2,5 | 150 | 800 | 3 % |
| 27 | 1,12- Dodecandiol | 70,9 | 29,1 | 2,5 | 150 | 900 | 12 % |
| 28 | 1,12- Dodecandiol | 70,9 | 29,1 | 5 | 250 | 600 | 14 % |
| 29 | PTHF 250 | 67,2 | 32,8 | 5 | 250 | 1200 | 17 % |
| 30 | 1,3- Bis(hydroxybutyl) tetramethyldisilo- xan | 70,5 | 29,5 | 2,5 | 150 | 700 | 13 % |

Bei der Umesterung und Kondensation im Extruder werden 38 bis 67 Masse% des eingesetzten Diols an den Polytriazinether gebunden.

Der Polytriazinether in Beispiel 17 ergibt bei der Molmassenbestimmung (GPC) $M_n=1600$ und $M_w=18500$. Der Rest $-OCH_3$ -Gehalt (GC) des Polytriazinethers beträgt 14,3 Masse%, die Viscosität bei 140°C 200 Pa.s .

Der Polytriazinether in Beispiel 23 ergibt bei der Molmassenbestimmung (GPC) $M_n=2900$ und $M_w=145000$. Der Rest $-OCH_3$ -Gehalt (GC) des Polytriazinethers beträgt 11,2 Masse%, die Viscosität bei 140°C 900 Pa.s .

Beispiel 31

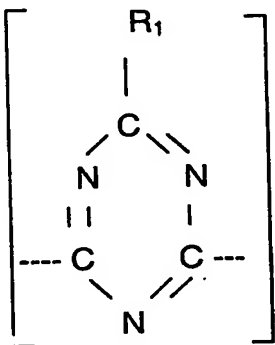
Für die Herstellung der Aminoplast-Formmasse wird ein Vorkondensat mit 2,4,6-Tris-methoxymethylamino-1,3,5-triazin als Hauptkomponente (Gehalt an $-NH-CH_2$ -Gruppen 1,56 mol/mol Triazin, Gehalt an $-OCH_3$ -Gruppen 1,95 mol/mol Triazin) und als Bisepoxyverbindung Bisphenol-A-diglycidether (Molmasse 340) eingesetzt.

Die Umsetzung mit der Bisepoxyverbindung und weitere Kondensation zum Polytriazinether wird diskontinuierlich im Messknetzer (Fa. Haake Polylabsystem 540p) durchgeführt. Nach Vorheizen auf 170°C werden in die Knetkammer 59 g des Vorkondensats mit 2,4,6-Tris-methoxymethylamino-1,3,5-triazin als Hauptkomponente dosiert und nach Aufschmelzen des Vorkondensats 13 g Bisphenol-A-diglycidether zudosiert (Verhältnis $-NH-CH_2$ -Gruppen Triazinether / Epoxygruppen Bisepoxyverbindung 5 : 1) und bei einer Drehzahl von 30 min^{-1} geknetet, bis ein Drehmoment von 3 Nm erreicht ist. Das während der Compoundierung freiwerdende Methanol wird durch Vakuum aus der Knetkammer entfernt. Der Polytriazinether wird nach Abkühlen entnommen und in einer Universal-Mühle 100 UPZ/II (Alpine Hosokawa) mit Schlagscheibe und 2 mm Sieb gemahlen.

Die Viscosität der Aminoplast-Formmasse bei 140°C beträgt 420 Pa.s .

Patentansprüche

1. Aminoplast-Formmassen für Erzeugnisse verbesserter Flexibilität, dadurch gekennzeichnet, dass die Aminoplast-Formmassen Mischungen aus schmelzbaren 20- bis 1000-Kern-Polytriazinethern bestehen, wobei in den Polytriazinethern die Triazinsegmente



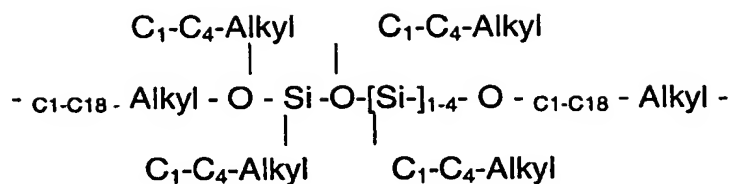
$R_1 = -NH_2, -NH-CHR_2-O-R_3, -NH-CHR_2-O-R_4-OH, -OH, \text{Phthalimido-}, \text{Succinimido-},$
 $-NH-CHR_2-O-R_4-O-CHR_2-NH-, -NH-CHR_2-NH-, -NH-CHR_2-O-CHR_2-NH-,$

$R_2 = H, C_1-C_7 \text{ - Alkyl};$

$R_3 = C_1-C_{18} \text{ - Alkyl}, H;$

$R_4 = C_2-C_{18}\text{-Alkylen}, -CH(CH_3)-CH_2-O-C_2-C_{12}\text{-Alkylen-O-CH}_2-CH(CH_3)-,$
 $-CH(CH_3)-CH_2-O-C_2-C_{12}\text{-Arylen-O-CH}_2-CH(CH_3)-,$
 $-[CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2]_n-, -[CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH(CH_3)]_n-, -[O-CH_2-CH_2-$
 $CH_2-CH_2-]_n-,$
 $-[(CH_2)_{2-8}-O-CO-C_6-C_{14}\text{-Arylen-CO-O-(CH}_2)_{2-8}]_n-,$
 $-[(CH_2)_{2-8}-O-CO-C_2-C_{12}\text{-Alkylen-CO-O-(CH}_2)_{2-8}]_n-,$
 wobei $n = 1 \text{ bis } 200;$

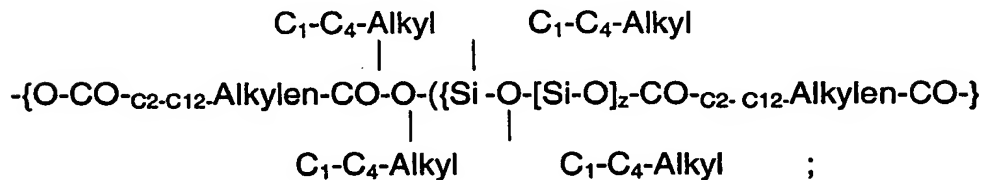
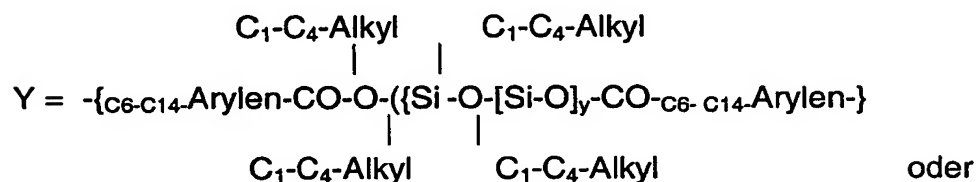
- Siloxangruppen enthaltende Sequenzen des Typs



- Siloxangruppen enthaltende Polyestersequenzen des Typs $-(X)_r\text{-O-CO-(Y)}_s\text{-CO-O-(X)}_r\text{-}$,

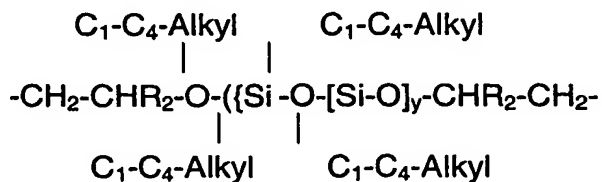
bei denen

$X = \{(\text{CH}_2)_{2-8}\text{-O-CO-C}_{6\text{-C}_{14}}\text{-Arylen-CO-O-(CH}_2)_{2-8}\}$ oder
 $-\{(\text{CH}_2)_{2-8}\text{-O-CO-C}_{2\text{-C}_{12}}\text{-Alkylen-CO-O-(CH}_2)_{2-8}\};$



$r = 1$ bis 70 ; $s = 1$ bis 70 und $y = 3$ bis 50 bedeuten;

- Siloxangruppen enthaltende Polyethersequenzen des Typs



wobei $R_2 = \text{H}$; $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ und $y = 3$ bis 50 bedeuten;

- Sequenzen auf Basis von Alkylenoxidaddukten des Melamins vom Typ
 2-Amino-4,6-di- $\text{C}_{2\text{-C}_4}$ -alkylenamino-1,3,5-triazin - Sequenzen:

- Phenoethersequenzen auf Basis zweiwertiger Phenole und C₂-C₈-Diolen vom Typ

~~-C₂-C₈-Alkylen-O-C₆-C₁₈-Arylen-O-C₂-C₈-Alkylen-~~ Sequenzen;

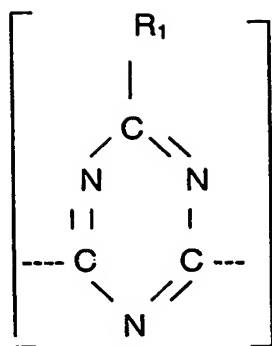
durch Brückenglieder -NH-CHR₂-O-R₄-O-CHR₂-NH- und -NH-CHR₂-NH- sowie gegebenenfalls -NH-CHR₂-O-CHR₂-NH- zu 20- bis 1000-Kern-Polytriazinethern mit linearer und/oder verzweigter Struktur verknüpft sind,

wobei in den Polytriazinethern das Molverhältnis der Substituenten R₃ : R₄ = 20 : 1 bis 1 : 20 beträgt,

der Anteil der Verknüpfungen der Triazinsegmente durch Brückenglieder -NH-CHR₃-O-R₄-O-CHR₃-NH- 5 bis 95 Mol% beträgt,

und wobei die Aminoplast-Formmassen bis zu 75 Masse% Füllstoffe, bis zu 50 Masse% weitere reaktive Polymere vom Typ Ethylen-Copolymere, Maleinsäureanhydrid-Copolymere, modifizierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Poly(meth)-acrylate, Polyamide, Polyester und/oder Polyurethane, bis zu 20 Masse% Diole vom Typ HO-R₄-OH sowie bis zu 2 Masse% Stabilisatoren, UV-Absorber und/oder Hilfsstoffe, enthalten können.

2. Aminoplast-Formmassen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Polytriazinether 30- bis 300-Kern-Polytriazinether sind.
3. Aminoplast-Formmassen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Polytriazinether in den Mischungen Polytriazinether mit R₂ = H sind.
4. Verfahren zur Herstellung von Aminoplast-Formmassen, dadurch gekennzeichnet, dass die Aminoplast-Formmassen, die aus Mischungen aus schmelzbaren 20- bis 1000-Kern-Polytriazinethern bestehen, wobei in den Polytriazinethern die Triazinsegmente



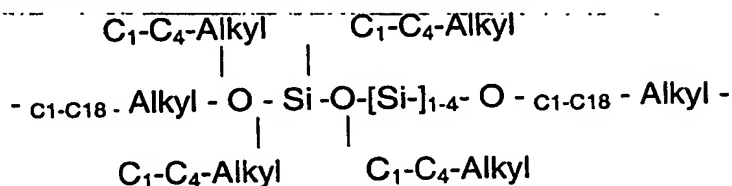
$R_1 = -NH_2, -NH-CHR_2-O-R_3, -NH-CHR_2-O-R_4-OH, -OH, \text{Phthalimido-}, \text{Succinimido-},$
 $-NH-CHR_2-O-R_4-O-CHR_2-NH-, -NH-CHR_2-NH-, -NH-CHR_2-O-CHR_2-NH-,$

$R_2 = H, C_1-C_7 - \text{Alkyl};$

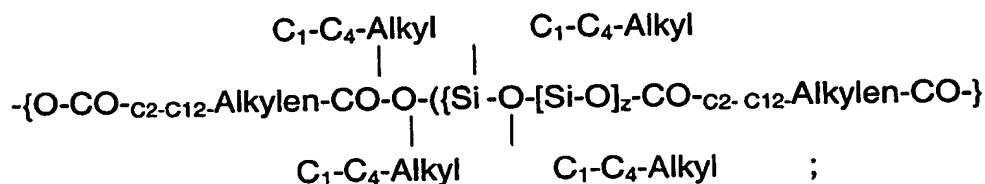
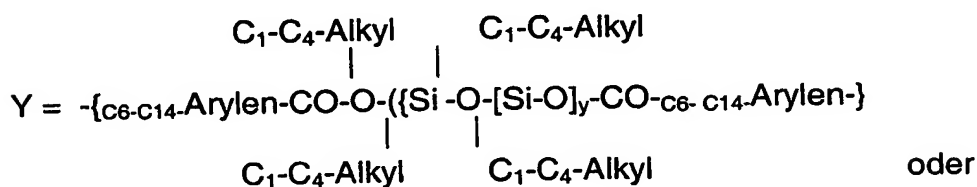
$R_3 = C_1-C_{18} - \text{Alkyl}, H;$

$R_4 = C_2-C_{18}-\text{Alkylen}, -CH(CH_3)-CH_2-O-C_2-C_{12}-\text{Alkylen}-O-CH_2-CH(CH_3)-,$
 $-CH(CH_3)-CH_2-O-C_2-C_{12}-\text{Arylen}-O-CH_2-CH(CH_3)-,$
 $-[CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2]_n-, -[CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH(CH_3)]_n-, -[-O-CH_2-CH_2-$
 $CH_2-CH_2-]_n-,$
 $-[(CH_2)_{2-8}-O-CO-C_6-C_{14}-\text{Arylen}-CO-O-(CH_2)_{2-8}]_n-,$
 $-[(CH_2)_{2-8}-O-CO-C_2-C_{12}-\text{Alkylen}-CO-O-(CH_2)_{2-8}]_n-,$
 wobei $n = 1$ bis $200;$

- Siloxangruppen enthaltende Sequenzen des Typs

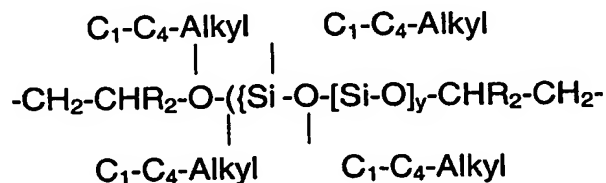


- Siloxangruppen enthaltende Polyestersequenzen des Typs $-(X)_r\text{-O-CO-(Y)}_s\text{-CO-O-(X)}_r\text{-}$,
bei denen



$r = 1$ bis 70 ; $s = 1$ bis 70 und $y = 3$ bis 50 bedeuten;

- Siloxangruppen enthaltende Polyethersequenzen des Typs



wobei $R_2 = \text{H}$; $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ und $y = 3$ bis 50 bedeuten;

- Sequenzen auf Basis von Alkylenoxidaddukten des Melamins vom Typ
2-Amino-4,6-di- $\text{C}_2\text{-C}_4$ -alkylenamino-1,3,5-triazin - Sequenzen:

- Phenoethersequenzen auf Basis zweiwertiger Phenole und C₂-C₈-Dien vom Typ

-C₂-C₈-Alkylen-O-C₆-C₁₈-Arylen-O-C₂-C₈-Alkylen- Sequenzen;

durch Brückenglieder -NH-CHR₂-O-R₄-O-CHR₂-NH- und -NH-CHR₂-NH- sowie gegebenenfalls -NH-CHR₂-O-CHR₂-NH- zu 20- bis 1000-Kern-Polytriazinethern mit linearer und/oder verzweigter Struktur verknüpft sind,

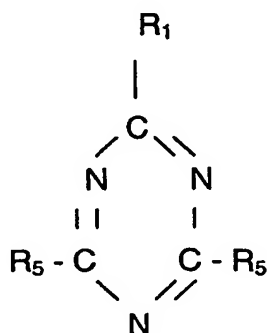
wobei in den Polytriazinethern das Molverhältnis der Substituenten R₃ : R₄ = 20 : 1 bis 1 : 20 beträgt,

der Anteil der Verknüpfungen der Triazinsegmente durch Brückenglieder -NH-CHR₃-O-R₄-O-CHR₃-NH- 5 bis 95 Mol% beträgt,

und wobei die Aminoplast-Formmassen bis zu 75 Masse% Füllstoffe, bis zu 50 Masse% weitere reaktive Polymere vom Typ Ethylen-Copolymere, Maleinsäureanhydrid-Copolymere, modifizierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Poly(meth)-acrylate, Polyamide, Polyester und/oder Polyurethane, bis zu 20 Masse% Diole vom Typ HO-R₄-OH, sowie bis zu 2 Masse% Stabilisatoren, UV-Absorber und/oder Hilfsstoffe, enthalten können,

nach einem Mehrstufenverfahren hergestellt werden, bei dem

- in der ersten Verfahrensstufe Vorkondensate aus C₁-C₈-Aldehyden und Triazinderivaten der Struktur



$R_1 = -NH_2, -NH-CHR_2-OH, -OH, \text{Phthalimido-}, \text{Succinimido-},$

$R_2 = H, C_1-C_7 - \text{Alkyl};$

$R_5 = -NH-CHR_2-OH$

durch Umsetzung mit C_1-C_8 -Alkoholen in neutralem bis schwach saurem Medium bei 25 bis 150°C und 0,1 bis 5 bar verethert, und die substituierten Triazinderivate bei Verweilzeiten von 5 bis 15 min bei 150 bis 250°C und 0,1 bis 15 bar konditioniert werden, wobei gebildete Salze unter Einhaltung eines pH-Werts von 7 bis 10 abgetrennt werden können, indem die Schmelze der Aminotriazinether bei 70 bis 150°C in 70 bis 150 Masse%, bezogen auf die Aminotriazinether, C_3 - bis C_6 -Alkoholen aufgelöst, unlösliche Anteile nach Abkühlung auf 15 bis 40°C abgetrennt, und die zugesetzten C_3 - bis C_6 -Alkohole bei 70 bis 140°C bis zu einem Restgehalt von 5 bis 20 Masse% verdampft werden,

- in der zweiten Verfahrensstufe die erhaltenen C_1-C_8 -alkyl-oxa- C_1-C_8 -alkylen-amino- substituierten Triazinderivate durch partielle Umetherung mit Diolen vom Typ $HO-R_4-OH$ und/oder partielle Umsetzung mit Bisepoxiden vom Typ $H_2C - CH - R_6 - CH - CH_2$

O

O

wobei R_4

C_2-C_{18} -Alkyl, $-[CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2]_n-$,

$-[CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH(CH_3)]_n-$,

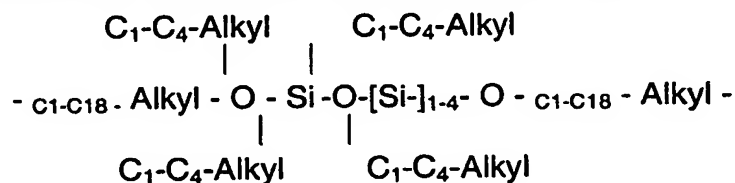
$-[O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2]_n-$,

$-[(CH_2)_{2-8}-O-CO-C_6-C_{14}\text{-Arylen-CO-O-(CH}_2)_{2-8}]_n-$,

$-[(CH_2)_{2-8}-O-CO-C_2-C_{12}\text{-Alkyl-CO-O-(CH}_2)_{2-8}]_n-$,

wobei $n = 1$ bis 200;

- Siloxangruppen enthaltende Sequenzen des Typs



- Siloxangruppen enthaltende Polyestersequenzen des Typs $-\{(X)_r-O-CO-(Y)_s-CO-O-(X)_r\}-$,

bei denen

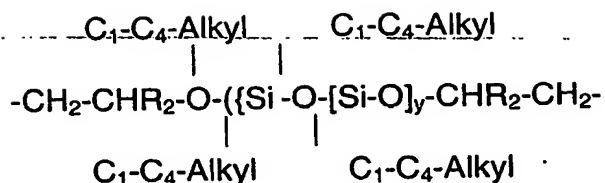
$X = \{(CH_2)_{2-8}-O-CO-C_6-C_{14}-Arylen-CO-O-(CH_2)_{2-8}\}$ oder
 $-\{(CH_2)_{2-8}-O-CO-C_2-C_{12}-Alkylen-CO-O-(CH_2)_{2-8}\};$

$Y = -\{C_6-C_{14}-Arylen-CO-O-\overset{\overset{C_1-C_4-Alkyl}{|}}{\underset{\underset{C_1-C_4-Alkyl}{|}}{Si}}-O-\overset{\overset{C_1-C_4-Alkyl}{|}}{\underset{\underset{C_1-C_4-Alkyl}{|}}{[Si-O]_y}}-CO-C_6-C_{14}-Arylen-\}$
 oder

$-\{O-CO-C_2-C_{12}-Alkylen-CO-O-\overset{\overset{C_1-C_4-Alkyl}{|}}{\underset{\underset{C_1-C_4-Alkyl}{|}}{Si}}-O-\overset{\overset{C_1-C_4-Alkyl}{|}}{\underset{\underset{C_1-C_4-Alkyl}{|}}{[Si-O]_2}}-CO-C_2-C_{12}-Alkylen-CO-\}$
 ;

$r = 1$ bis 70 ; $s = 1$ bis 70 und $y = 3$ bis 50 bedeuten;

- Siloxangruppen enthaltende Polyethersequenzen des Typs



wobei $R_2 = \text{H}$; $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ und $y = 3$ bis 50 bedeuten;

- Sequenzen auf Basis von Alkylenoxidaddukten des Melamins vom Typ 2-Amino-4,6-di- $\text{C}_2\text{-C}_4$ -alkylenamino-1,3,5-triazin - Sequenzen:

- Phenolethersequenzen auf Basis zweiwertiger Phenole und $\text{C}_2\text{-C}_8$ -Diolen vom Typ

$\text{-C}_2\text{-C}_8\text{-Alkylen-O-C}_6\text{-C}_{18}\text{-Arylen-O-C}_2\text{-C}_8\text{-Alkylen-}$ Sequenzen;

und $R_6 = \text{-CH}_2\text{-O-C}_2\text{-C}_{12}\text{-Alkylen-O-CH}_2\text{-}$, $\text{-CH}_2\text{-O-C}_6\text{-C}_{14}\text{-Arylen-O-CH}_2\text{-}$,

bedeuten,

und wobei bei der partielle Umsetzung mit Diolen und/oder Bisepoxiden Mischungen eingesetzt werden können, die bis 70 Masse% $\text{C}_5\text{-C}_{18}$ -Alkohole enthalten,

bei Verweilzeiten von 1 bis 60 min. unter Abdestillation von $\text{C}_1\text{-C}_8$ -Alkoholen bei 60 bis 250°C /0,05 bis 1 bar in die entsprechenden substituierten Triazinderivate überführt werden, wobei durch das Molverhältnis $\text{C}_1\text{-C}_8\text{-alkyl-oxa-C}_1\text{-C}_8\text{-alkylen-amino-Gruppen}$ / eingesetztes Diol und/oder eingesetztes Bisepoxid von 20 : 1 bis 1,1 : 1 eine partielle Umetherung der $\text{C}_1\text{-C}_8$ -Alkylethergruppen der $\text{C}_1\text{-C}_8\text{-alkyl-oxa-C}_1\text{-C}_8\text{-alkylen-amino-triazine}$ erzielt wird,

- in der dritten Verfahrensstufe zur weiteren Kondensation der Aminotriazinether zu Polytriazinethern die erhaltene Schmelze, die veretherte Aminotriazinderivate sowie Anteile an Polytriazinethern und an nichtumgesetztem bzw. nicht abgetrenntem Diol enthält und weiterhin $\text{C}_5\text{-C}_{18}$ -Alkohole enthalten kann, in einen Knetter dosiert, bei einer Verweilzeit von 2 bis

12 min bei 140 bis 220°C unter Entgasung umgesetzt, und die Polytriazinether ausgetragen und granuliert werden, wobei die Schmelze vor Dosierung in den Knetter einer Temperierung von 20 bis 120 min bei 70 bis 140°C unterzogen werden kann, der Schmelze bis zu 75 Masse% Füllstoffe, weitere reaktive Polymere vom Typ Ethylen-Copolymere, Maleinsäureanhydrid-Copolymere, modifizierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Poly(meth)acrylate, Polyamide, Polyester und/oder Polyurethane, sowie bis zu 2 Masse%, jeweils bezogen auf die Polytriazinether, Stabilisatoren, UV-Absorber und/oder Hilfsstoffe zugesetzt werden können, und die Schmelze vor dem Austrag einer Schmelzefiltration unterzogen werden kann.

5. Verfahren zur Herstellung von Aminoplast-Formmassen nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass als ionische Katalysatoren und/oder zur Neutralisation des Reaktionsansatzes anorganische oder organische Säuren, Basen, Ionenaustauschharze und/oder saure Zeolithe eingesetzt werden.
6. Verfahren zur Herstellung von Aminoplast-Formmassen nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass in der ersten Verfahrensstufe die Veretherung der Vorkondensate mit C₁-C₈-Alkoholen in Gegenwart von 10 bis 300 Masse%, bezogen auf die Trockensubstanz der eingesetzten Vorkondensate, Molekularsieben durchgeführt wird.
7. Verfahren zur Herstellung von Aminoplast-Formmassen nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass in der zweiten Verfahrensstufe die partielle Umetherung der C₁-C₈-alkyl-oxa-C₁-C₈-alkylen-amino-substituierten Triazinderivate katalytisch in Gegenwart starker Säuren bei Temperaturen im Bereich von 100-175°C durchgeführt wird.
8. Verfahren zur Herstellung von Aminoplast-Formmassen nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass in der zweiten Verfahrensstufe die partielle Umetherung der C₁-C₈-alkyl-oxa-C₁-C₈-alkylen-amino-substituierten

Triazinderivate thermisch bei Temperaturen im Bereich von 150-250°C durchgeführt wird.

9. Verfahren zur Herstellung von Aminoplast-Formmassen nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass in der dritten Verfahrensstufe zur weiteren Kondensation der Aminotriazinether zu Polytriazinethern Mischungen aus Produkten der 2. Verfahrensstufe unterschiedlicher Ausgangsprodukte oder Mischungen aus Produkten der 2. Verfahrensstufe mit nicht umgeetherten C₁-C₈-alkyl-oxa-C₁-C₈-alkylen-amino- substituierten Triazinderivaten eingesetzt werden.
10. Verfahren zur Herstellung von Aminoplast-Formmassen nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass alle Verfahrensstufen in einem Reaktionsapparat nacheinander durchgeführt werden.
11. Verwendung von Aminoplast-Formmassen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 zur Schmelzeverarbeitung, insbesondere als Schmelzkleber und zur Herstellung von Platten, Rohren, Profilen, Spritzgussteilen, Fasern und Schaumstoffen, sowie zur Verarbeitung aus Lösung oder Dispersion als Adhesiv, Imprägnierharz, Lackharz oder Laminierharz oder zur Herstellung von Schäumen, Mikro kapseln oder Fasern.

Zusammenfassung

Aminoplast-Formmassen bestehen aus Mischungen aus schmelzbaren 20- bis 1000-Kern-Polytriazinethern, in denen die Triazinringe überwiegend durch Brückenglieder vom Typ $\text{-NH-CHR}_2\text{-O-R}_4\text{-O-CHR}_2\text{-NH-}$ und $\text{-NH-CHR}_2\text{-NH-}$ verknüpft sind, wobei

$\text{R}_2 = \text{H, C}_1\text{-C}_7\text{-Alkyl};$

$\text{R}_4 = \text{C}_2\text{-C}_{18}\text{-Alkylen, -CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-O-C}_2\text{-C}_{12}\text{-Alkylen-O-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-,}$

$\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-O-C}_2\text{-C}_{12}\text{-Arylen-O-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-,}$

$\text{-[CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{]}_n\text{-, -[CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-O-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)}]_n\text{-, -[O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$

$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{]}_n\text{-,}$

$\text{-[(CH}_2\text{)}_{2-8}\text{-O-CO-C}_6\text{-C}_{14}\text{-Arylen-CO-O-(CH}_2\text{)}_{2-8}\text{]}_n\text{-,}$

$\text{-[(CH}_2\text{)}_{2-8}\text{-O-CO-C}_2\text{-C}_{12}\text{-Alkylen-CO-O-(CH}_2\text{)}_{2-8}\text{]}_n\text{-,}$

wobei $n = 1$ bis 200;

Siloxangruppen enthaltende Sequenzen,

Sequenzen auf Basis von Alkylenoxidaddukten des Melamins,

Phenolethersequenzen auf Basis zweiwertiger Phenole und Diolen,

bedeuten,

und wobei die Formmassen bis zu 50 Masse% weitere reaktive Polymere vom Typ Ethylen-Copolymere, Maleinsäureanhydrid-Copolymere, modifizierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Poly(meth)acrylate, Polyamide, Polyester und/oder Polyurethane, bis zu 75 Masse% Füllstoffe, bis zu 20 Masse% Diöle sowie bis zu 2 Masse% Stabilisatoren, UV-Absorber und/oder Hilfsstoffe, enthalten können.

Die Aminoplast-Formmassen lassen sich nach üblichen Verfahren der Schmelzverarbeitung verarbeiten und können als Schmelzkleber und zur Herstellung von Platten, Rohren, Profilen, Spritzgussteilen, Fasern und Schaumstoffen eingesetzt werden.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☒ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.